时效时间对 2205 双相不锈钢抗氢氟酸腐蚀性能的影响

安朋亮，宋菲，梁平，秦华，赵艳，逄旭光

辽宁石油化工大学机械工程学院 抚顺 113001

摘 要：析出物会影响 2205 双相不锈钢在氢氟酸溶液中的腐蚀性能。为了了解这种影响，通过金相显微镜观察了固溶处理后的 2205 双相不锈钢经 800℃时效处理 15，60 和 120 min 的显微组织，采用 X-射线衍射技术分析了时效不同时间下的物相结构，借助电化学极化和电化学阻抗方法测试了时效时间对 2205 双相不锈钢抗氢氟酸腐蚀行为的影响规律。结果表明：当时效时间为 15 min 时，双相不锈钢内就已析出了 σ 相，且 σ 相体积分数随着时效时间的延长而增多。随着时效时间的延长，2205 双相不锈钢在氢氟酸溶液中的自腐蚀电流密度和维钝电流密度都呈逐渐增大趋势，抗氢氟酸腐蚀性能下降，这主要是因为析出的 σ 相导致钝化膜内的载流子密度逐渐增大，加快了电子的传输速度，电化学反应更容易发生。

关键词：2205 双相不锈钢 时效处理 氢氟酸 σ 相 钝化膜

中图分类号：TG174.42 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495（2016）

Effect of Aging Time on Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel in Hydrofluoric Acid

AN Pengliang, SONG Fei, LIANG Ping, QIN Hua, ZHAO Yan, PANG Xuguang,

School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract: The corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel (DSS) in hydrofluoric acid was affected by the precipitates. To understand the change for corrosion behavior of 2205 DSS caused by the precipitates, the 2205 duplex stainless steel (DSS) was aging treatment at 800℃ for 15, 60 and 120 minutes. The microstructures were observed by means of optical microscope (OM), and the phases present in the heat-treated DSS samples were also characterized by X-ray diffraction (XRD). The corrosion resistance of differently heat-treated DSS samples was tested using potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectra (EIS) and Mott-Schokkty plots. The results showed that the σ phase was precipitated when 2205 DSS was aged for 15 minute at 800℃, and the volume fraction of σ-phase was increased with increasing aging time, while the fraction of ferrite phase was decreased. The free corrosion current and passive current density increased with increasing aging time, and the corrosion resistance of 2205 DSS in HF was descended with a prolonged aging time. This was mainly because the precipitation of σ phase resulted in a increasing carrier density in the passive films, which promoted the transmission of electronic, and the electrochemical reaction was increased.

Key words: 2205 duplex stainless steel, aging treatment, hydrofluoric acid, σ phase, passive film

1 前言

双相不锈钢（DSS）由铁素体相和奥氏体相组成，铁素体相主要提高了不锈钢的抗应力腐蚀和抗缝隙腐蚀等性能，而奥氏体相则主要提高了不锈钢的韧性、塑性和焊接性[1]，因此，双相不锈钢兼具奥氏体和铁素体两相各自的优点，被广泛应用于石油、化工、造船、海洋、军工等诸多领域[2]。但当双相不锈钢处于 300～1000℃时，容易产生碳化物（$M_{23}C_6$）、氮化物（Cr_2N）、σ 相、χ 相等金属间化合物[3]，从而对其组织、力学性能和腐蚀性能等都将产生影响。如王月香等[4]研究表明，2205 双相不锈钢中 σ 相析出温度为 850℃，铸态或热轧态不影响 σ 相析出温度。Ananya 等[5]研究表明，固溶处理后的 S32205 不锈钢在 800℃时效时会析出 σ 相和 χ 相，但这两相并没有对应力腐蚀性能产生影响，但经 1150℃固溶和 475℃

时效处理后，S32205 不锈钢却发生严重的晶间腐蚀。

氢氟酸是石油化工企业生产烷基化油时需要采用的一种重要催化剂，该物质腐蚀性很强，如何延长设备的使用寿命成为企业关心的一个重要课题。本课题组前期研究已表明，2205 双相不锈钢具有良好的抗氢氟酸腐蚀性能，可以替代设备中常用的 Q235 钢。但如果 2205 双相不锈钢中存在析出物，析出物如何影响其抗氢氟酸腐蚀效果及其变化原因尚未见到相应文献或相关报道。由于 800℃正处于 2205 双相不锈钢容易产生析出物的温度范围内[4, 5]，因此，本文对 2205 双相不锈钢在 800℃进行时效，考察了时效不同时间后的 2205 双相不锈钢的抗腐蚀性能，希望能为企业应用该材料时提供数据支持。

2 实验方法

实验材料为 2205 双相不锈钢 (2205 DSS)，其化学成分（质量分数，%）：C 0.025、Si 0.60、Mn 1.16、S 0.001、P 0.026、Ni 5.80、Cr 22.50、Mo 3.00、Fe 余量。腐蚀介质为 5%HF（体积百分比），采用氢氟酸化学纯和去离子水配制溶液。

2205 DSS 经 1050℃固溶 60 分钟，然后对固溶后的试样在 800℃下时效处理 15，60 和 120 min，空冷。将时效后的试样镶嵌成金相样品，经打磨并抛光后，用 30g KOH+30g $K_3Fe(CN)_6$+100 mL 去离子水组成的侵蚀液侵蚀 1～3 min (85℃)，然后用 Leica 金相显微镜观察固溶和时效后各个试样的组织形貌。采用岛津 X-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析固溶和时效后各试样的析出相成分。

电化学测试由 2273 电化学工作站完成。测试时采用三电极体系，时效不同时间的 2205 DSS 试样为工作电极，试样测试面积均为 1cm^2。大块石墨为辅助电极，饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。测试时首先将工作电极在－1.3 V 下预极化 3 min，以去除试样表面在空气中形成的氧化膜。

采用动电位极化方法测试 2205 DSS 在 5%HF 溶液中的极化曲线，扫描电位范围从相对于开路电位－0.20 V 开始，电位达到过钝化电位后结束。扫描速率为 0.5 mV/s。电化学阻抗在 E_{corr} 电位下进行测试，交流扰动电压幅值为 10 mV，测量频率范围为 100 kHz～100 mHz，采用 ZSimpWin3.21 软件对阻抗数据进行拟合。将时效不同时间下的 2205 DSS 进行 Mott-Schottky 曲线测试，测试频率为 1000 Hz，激励信号为 5 mV。

3 结果与讨论

3.1 时效时间对组织形貌的影响

图 1 为时效不同时间下 2205 DSS 的组织图像。可以看出，固溶状态下的 2205 DSS 由白色奥氏体相和灰色铁素体相组成，两种组织分布较为均匀。当时效处理达 15 min 时，在铁素体晶界以及铁素体/奥氏体相界处开始产生析出相；当时效时间达 60 min 时，铁素体晶界明显粗化，产生的析出相也更多，析出颗粒物也明显变大，同时，铁素体相含量开始减少；当时效时间达 120 min 时，析出相含量继续增加，且析出物变得更为粗大，铁素体相的体积含量减少得也更为明显。

3.2 时效时间对物相的影响

对不同时效时间下的 2205 DSS 试样进行 XRD 测试，结果见图 2。当时效时间为 0 分钟时，2205 DSS 只有 γ 和 α 相；时效不同时间后的试样开始出现 σ 相的衍射峰，且随着时效时间延长，σ 相衍射峰的强度逐渐变得明显，表明 σ 相含量也在逐渐增加[6]，这与金相显微镜观察到的结果相吻合。由于铁素体相以及晶界处的 Cr 和 Mo 含量较高，而这两种元素也是 σ 相的形成元素，从而促进了 σ 相的形核[7]。此外，原子在铁素体体心立方晶格中比在奥氏体面心立方晶格中更容易扩散[8]，因此，σ 相在铁素体相及 γ/α 交界处优先形成，且随着时效时间的延长，这种促进作用也会增大。

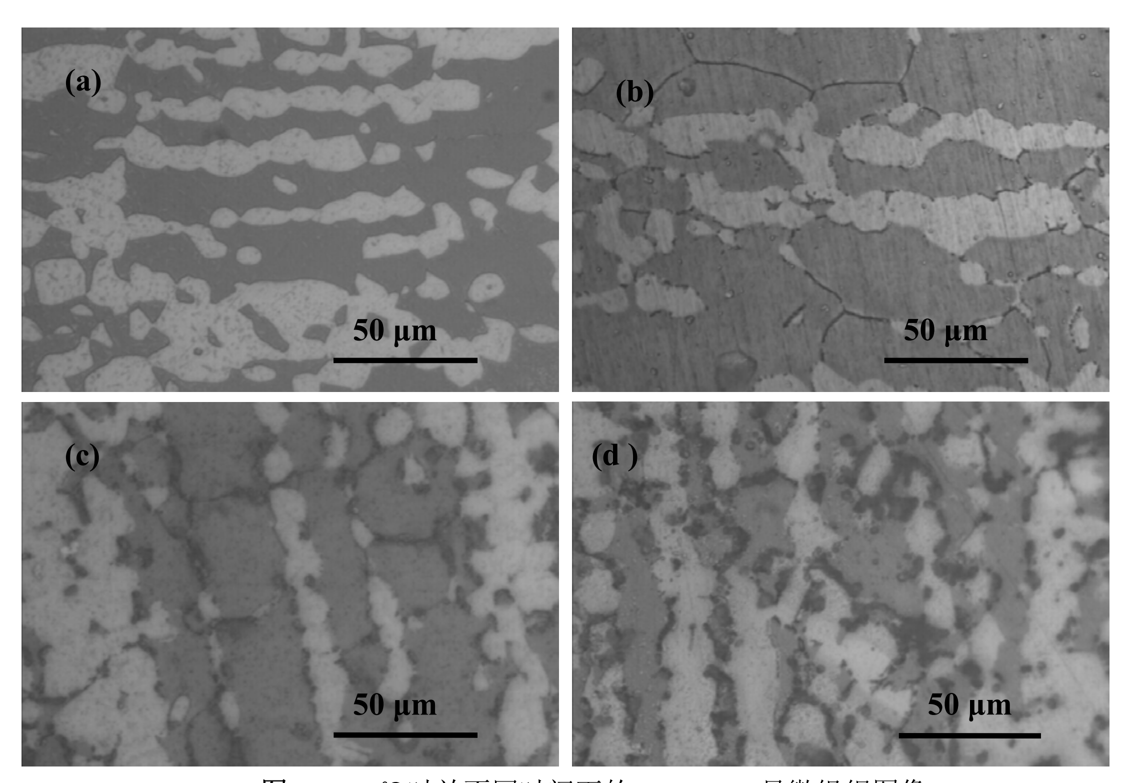


图 1 800℃时效不同时间下的 2205 DSS 显微组织图像

Fig.1 Microstructure image of 2205 DSS for different aging time at 800℃

(a) 0 min., (b)15 min., (c) 60 min., (d) 120 min.

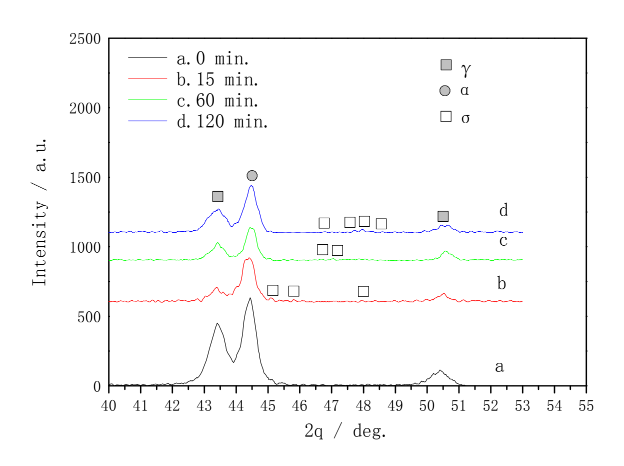


图 2 800℃不同时效时间下 2205 DSS 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of 2205 DSS for different aging time at 800℃

3.3 时效时间对动电位极化曲线的影响

不同时效时间下的 2205 DSS 在氢氟酸溶液中的动电位极化曲线见图 3。可以看出，与固溶态相比，时效处理后的 2205DSS 的阳极极化曲线仍然存在着明显的钝化区，表明时效后的试样仍然能够发生钝化，仍然具有良好的腐蚀防护效果；但与固溶态相比，阳极极化曲线向右发生了偏移，且时效时间越长，向右偏移的幅度越大，表明时效处理降低了 2205 DSS 的抗氢氟酸腐蚀性能。

表 1 为图 3 极化曲线的拟合结果。可以看出，固溶状态下的 2205 DSS 在 5%HF 溶液中的自腐蚀电位相对较正，而时效处理后 2205 DSS 的自腐蚀电位明显变负，表明时效处理增加了 2205 双相不锈钢的腐蚀趋势。自腐蚀电流密度的拟合结果表明，时效处理增大了 2205

DSS 的腐蚀速率，且时效时间越长，自腐蚀电流密度越大。此外，时效处理后的 2205 DSS 的维钝电流密度也逐渐增大，表明 2205 DSS 在该溶液中所成钝化膜的溶解速度逐渐增大，抗腐蚀性能逐渐下降。

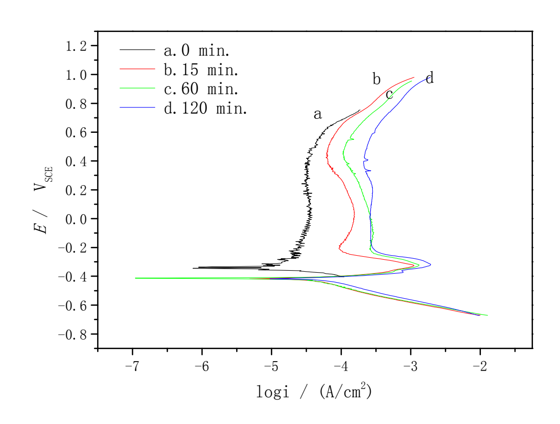


图 3　800℃不同时效时间下 2205 DSS 在氢氟酸溶液中的极化曲线

Fig. 3　Potentiodynamic polarization curves of 2205 DSS for different aging time in HF solution

表 1　800℃下时效不同时间的 2205 DSS 在氢氟酸溶液中的极化曲线拟合结果

Table 1　Fitted results of polarization curves of 2205 DSS for different aging time in HF solution

Aging time/ min.	E_{corr} /mV SCE	I_{corr} / (μA/cm ^{2})	I_P / (μA/cm ^{2})	E / mV SCE
0	－346	33.0	33.0	－246～482
15	－418	79.2	120.0	－200～420
60	－413	114.7	165.1	－209～412
120	－416	131.6	184	－157～400

3.4 时效时间对电化学阻抗谱的影响

不同时效时间下的 2205 DSS 的电化学阻抗谱见图 4。可以看出，各个状态下的 2205 DSS 都表现为容抗弧特征，且当时效时间为 15 min 时，容抗弧的直径明显下降，且随着时效时间的延长，容抗弧的直径逐渐缩小，最大相位角也逐渐变小，这表明抗氢氟酸腐蚀性能越来越差。

采用图 5 的等效电路图对电化学阻抗曲线进行拟合，其中，R_s 为溶液电阻，Q_f 为腐蚀产物膜电容，R_f 为腐蚀产物膜电阻，Q_d 为电极表面双电层电容，R_t 为电荷转移电阻。图 6 为不同时效时间下的电荷转移电阻和钝化膜电阻的变化曲线图。可以看出，随着时效时间的延长，钝化膜电阻和电荷转移电阻均呈下降趋势，抗腐蚀性能逐渐变差。

3.5 Mott-Schottky 曲线测试

一般来说，钝化膜的半导体性能影响着材料的抗腐蚀性能。研究表明，不锈钢表面钝化膜由Fe氧化物和Cr氧化物组成[9]。钝化膜的半导体性能可以用Mott-Schottky方程进行表征[10]。当钝化膜为n型半导体时，C与E之间呈如式（1）的关系；钝化膜为p型半导体时，C与

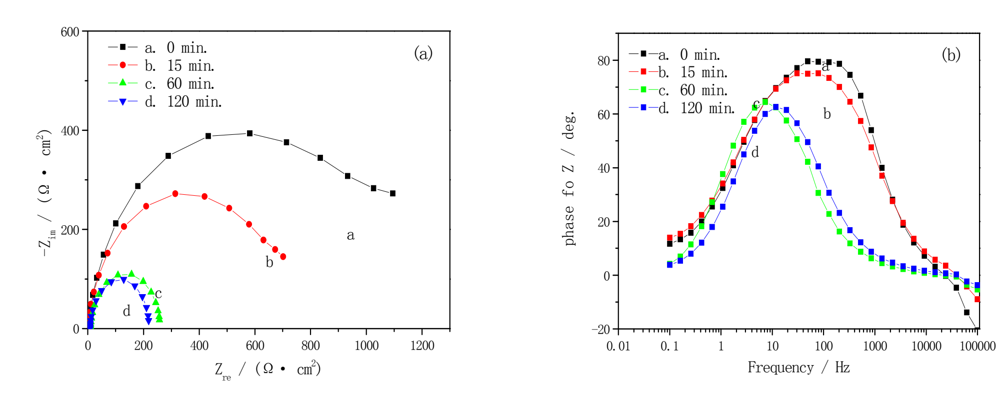


图 4　800℃不同时效时间下 2205 DSS 交流阻抗图谱

Fig.4　Electrochemical impedance plots of 2205 DSS for different aging time at 800℃

（a）Nyquist plots,（b）Bode plots

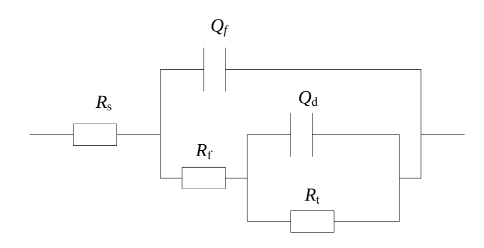


图 5　电化学阻抗曲线拟合所用等效电路图

Fig.5　The equivalent circuit for the electrochemical impedance plots

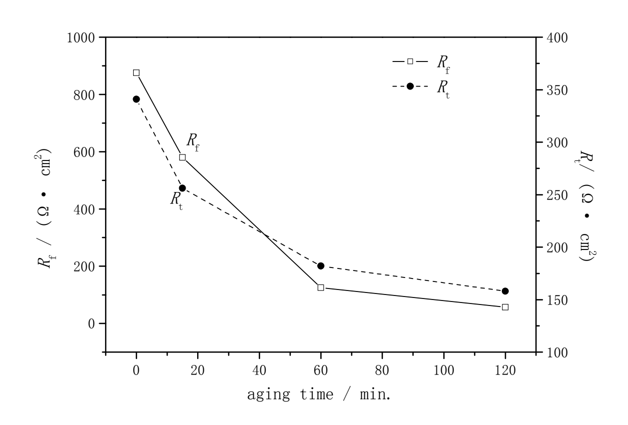


图 6　800℃不同时效时间下电荷转移电阻 R_t 和钝化膜电阻 R_f 的变化曲线

Fig.6　R_{ct} and R_f curves of 2205 DSS for different aging time at 800℃

E之间呈如式(2)的关系。

$$C^{-2}=\frac{2}{qN_D\varepsilon\varepsilon_0}\left(E-E_{FB}-\frac{kT}{q}\right) \tag{1}$$

$$C^{-2}=\frac{2}{-qN_A\varepsilon\varepsilon_0}\left(E-E_{FB}-\frac{kT}{q}\right) \tag{2}$$

式中，ε_0 为真空电容率(8.85419×10^{-12} F/m)，ε 为室温下钝化膜的介电常数，本文取 15.6，N_D 为施主密度，N_A 为受主密度，E_{fb} 为平带电位，E 为电极电位，K 为波尔兹曼常数(1.38×10^{-23}

J/K)，T 为绝对温度(K)，e 为电子电量(1.6×10^{-19}C)，室温下 KT/q 约为 25 mV，可以忽略不计。根据 Mott-Schottky 中的 C^{-2} ~E 所成直线可求得不锈钢表面钝化膜内的施主密度 N_D 和受主密度 N_A。

对不同时效时间下的 2205 DSS 试样进行 Mott-Schokkty 曲线测试，结果见图 7 所示。可以看出，当电位为 0.20～0.80V 时，Mott-Schokkty 曲线斜率为正，表明所成钝化膜为 n 型半导体。当电位为 0.80～1.05V 时，Mott-Schokkty 曲线斜率为负，表明所成钝化膜为 p 型半导体。所以，固溶状态和时效处理的 2205 DSS 表面钝化膜具有 p-n 异质结联接的双层结构[11]。

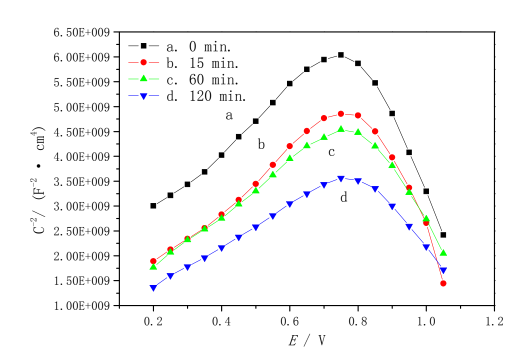


图 7　800℃不同时效时间下 2205 DSS 的 Mott-Schokkty 曲线图

Fig.7　Mott-Schottky plots of 2205 DSS for different aging time at 800℃

表 2 为不同时效时间下 2205 DSS 表面所成钝化膜的载流子密度 N_D 和 N_A，可以看出，在 5%HF 溶液中，随着时效时间的延长，2205 DSS 中的 σ 相逐渐增多，导致钝化膜的载流子密度 N_D 和 N_A 都呈增大趋势，而载流子密度的增大，加快了电子的传输，促进了钝化膜/溶液界面处的电化学反应[11]，使腐蚀反应发生得更为迅速，从而增大了 2205DSS 在氢氟酸溶液中的腐蚀速度。另外，σ 相的增多也可能促进钝化膜的组成和结构发生改变，从而也可能对双相不锈钢的耐腐蚀性能产生影响，而有关这方面的研究还需要进一步深入研究。

表 2　不同时效时间下钝化膜内施主密度和受主密度的拟合结果

Table 2　Fitted results of donor density and acceptor density of 2205 DSS for different aging time

Aging time/ min.	N_D/ cm^{-3}	N_A /10^{20} cm^{-3}
0	1.495×10^{21}	6.445×10^{20}
15	1.557×10^{21}	7.872×10^{20}
60	1.837×10^{21}	9.262×10^{20}
120	2.212×10^{21}	12.270×10^{20}

4 结论

2205 双相不锈钢经 800℃时效以后，随着时效时间从 15 min 增加到 120 min，2205 DSS 在氢氟酸溶液中的自腐蚀电流密度和维钝电流密度都逐渐增大，抗腐蚀性能因时效而降低。这可能是因为随着时效时间的延长，2205 DSS 析出的 σ 相不断增多，导致钝化膜内的载流子密度逐渐增大，电子传输速度加快，钝化膜/溶液界面处的电化学反应速度加快，腐蚀速

度因而增大。

参考文献

[1] Irene Calliari I, Zanesco M, Emilio Ramous. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205 [J] .J. Mater. Sci., 2006, 41 (22): 7643

[2] Yang Y H, Yan B, Yin J L, et al. Microstructure and corrosion behavior aging at 750℃ in 25% Cr duplex stainless steel [J]. Rare Metals, 2011, 30 (3): 515

[3] He Y, Zhang C L, Wang J, et al. Effects of aging temperature on intergranular corrosion behavior of S32101 lean duplex stainless steel [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2016, 28 (3): 241
（何燕，张彩丽，王剑等. 时效温度对节镍双相不锈钢 S32101 晶间腐蚀行为的影响的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28 (3): 241）

[4] Wang Y X, Cheng Y M, Liu Z Y, et al. Precipitation behavior of σ-phase in 2205 dual phase stainless steel [J]. J. Iron. Steel. Res., 2009, 21 (10): 51
（王月香，程逸明，刘振宇等. 2205 双相不锈钢中σ相的析出规律[J]. 钢铁研究学报, 2009, 21 (10): 51）

[5] Ananya B, Preet M S. Effect of heat treatment on corrosion and stress corrosion cracking of S32205 duplex stainless steel in caustic solution [J]. Metall. Mater. Trans. A, 2009, 40 (6): 1388

[6] Xiang H L, He F S, Liu D. Effects of aging temperature on precipitation phase of a cast super duplex stainless steel [J]. Acta Metall. Sin., 2009, 45 (12): 1456
（向红亮，何福善，刘东. 时效温度对铸造超级双相不锈钢析出相的影响 [J]. 金属学报, 2009, 45 (12): 1456）

[7] Zhao Z Y, Xu L, Li G P, et al. Precipitation behavior of σ-phase and its effect on microstructure and properties of a super duplex stainless steel [J]. Trans. Mater. Heat Treat., 2010, 31 (10): 75
（赵志毅，徐林，李国平等. 超级双相不锈钢 σ 相析出及对组织性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2010, 31 (10): 75）

[8] Tibor B, Eva F, Istvan M, et al. Decomposition kinetics of ferrite in isothermally aged SAF 2507-type duplex stainless steel [J]. J. Mater. Eng. Perf., 2015, 24 (12): 4777

[9] Xiang H L, He F S, Liu D. Corrosion compositions on surface after electrochemical polarization of duplex stainless cast steel by XPS [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2010, 30 (4): 288
（向红亮，何福善，刘东. 超级双相不锈钢电化学极化表面腐蚀产物的 XPS 分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30 (4): 288）

[10] Cheng X Q, Li X G, DU C W. Properties of passive film formed on 316L / 2205 stainless steel by Mott-Schottky theory and constant current polarization method [J]. Chin.Sci.Bull., 2009, 54 (13): 2239

[11] Ye W, Li Y, Wang F H. Electrochemical corrosion behavior of 309 stainless steel nano-crystalline coating in acidic solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2008, 28 (1): 25
（叶威，李瑛，王福会. 309 不锈钢纳米涂层在酸性溶液中的电化学腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28 (1): 25）